Eingesendete Abhandlungen.

Notiz über Äsculetin und Origanum-Öl.

Von dem w. M., Dr. Fr. Rochleder.

Bei der Untersuchung der Wirkungen, welche schwefligsaure Alkalien auf organische Substanzen ausüben, habe ich auch das Verhalten des Äsculetin und Origanum-Öls geprüft. Die Untersuchung der Producte, welche diese Körper liefern, ist noch nicht vollendet. Da aber eine längere Zeit erforderlich sein dürfte, ihr Studium zu vollenden, so will ich in der Kürze die gewonnenen Resultate mittheilen.

Das Origanum-Öl mit doppelt-schwefligsaurem Ammoniak oder Natron in concentrirter Lösung erwärmt, trennt sich in einen flüssigen Theil und eine feste, weisse Masse. Ob das Natron- oder Ammoniak-Salz angewendet wird, ist gleichgültig, die Producte bleiben dieselben. Der flüssige Antheil wird mechanisch von dem festen Producte getrennt, das letztere zerrieben und mit Alkohol, Äther und Wasser gewaschen. Es stellt ein amorphes, weisses Pulver dar. Weder Schwefel noch Natron oder Ammoniak sind darin enthalten. Es besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die Analysen werde ich später mittheilen. Der flüssig bleibende Theil des Origanum-Öls wird durch Destillation mit Wasser gereinigt, wodurch er farblos erhalten wird. Dieses Öl gehört zur Classe der Camphene.

Das Äsculetin löst sich in einer concentrirten, wässerigen Lösung von doppelt-schwefligsaurem Ammoniak in der Siedhitze mit Leichtigkeit. Wird das Sieden kurze Zeit fortgesetzt, so scheidet sich von dem schwerlöslichen Äsculetin keine Spur mehr ab. Die gelbliche Lösung zieht auf Zusatz von Alkalien mit grosser Begierde Sauerstoff an. Einige Tropfen Ammoniak bewirken eine dunklere gelbe Färbung, die durch Schütteln mit Luft sogleich in eine blutrothe übergeht. Zuletzt färbt sich die Lösung dunkel-indigblau. Setzt man statt Ammoniak vorsichtig Barythydratlösung zu, so fällt die schweflige Säure des überschüssigen doppelt-schwefligsauren Ammoniaks als schwefligsaurer Baryt nieder. So wie die überschüssige, schweflige Säure entfernt ist, wird die Flüssigkeit durch Aufnahme von Sauerstoff

blutroth. Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Substanz, welche durch schwefligsaures Ammoniak aus Äsculetin erzeugt wird, von dem schwefligsauren Ammoniak zu trennen. Dagegen gelingt es, das Product der Oxydation dieses Körpers zu erhalten. Wird eine Lösung, die durch Ammoniakzusatz und Schütteln mit Luft blau geworden ist, mit Baryt- oder Blei-Salzen versetzt, so entsteht ein dunkelvioletter oder ein dunkel-indigblauer Niederschlag, je nachdem die Flüssigkeiten etwas angesäuert oder neutral sind. Wird das indigblaue Bleisalz mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so entsteht eine schöne, grüne Lösung, die mit wenig Wasser vermischt die grüne Farbe verliert, fast farblos mit einem Stich ins Gelbliche wird. Durch Concentration kommt die grüne Farbe wieder zum Vorschein. Die grüne Flüssigkeit mehrere Tage an die Luft gestellt, wird prachtvoll blutroth. Der Rückstand, den die grüne Flüssigkeit lässt, ist dunkelschwarzgrün und löst sich wieder mit grüner Farbe; die roth gewordene Flüssigkeit lässt einen dunkeln, dem Carthamin ähnlichen Rückstand. Die rothe Substanz gibt mit Basen blaue Salze. Bei der trockenen Destillation entsteht ein orangegelber Farbestoff und viel eines weissen Ammoniaksalzes, das mit Salzsäure erwärmt, viel Schwefel abscheidet, während sich Salmiak bildet und schweflige Säure entweicht. Nebenbei ist ein Körper unter den Destillationsproducten enthalten, der durch Reagentien leicht in grüne und rothe Producte verwandelt wird. Wird die Lösung des Äsculetin in kochendem doppelt-schwefligsauren Ammoniak mit soviel Barytwasser vermischt, als nöthig ist um die freie schweflige Säure zu entfernen, vom schwefligsauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade erwärmt, so hat man eine dunkelrothe Flüssigkeit von dunkelkirschrother Farbe im durchfallenden Lichte, von prachtvoll blutrother Farbe im reflectirten Lichte. Mit sehr viel Wasser verdünnt, wird die Flüssigkeit schwachgelblich im durchfallenden Lichte, im auffallenden Lichte ist sie noch intensiv blutroth. Diese rothe Flüssigkeit wird, mit Kohlensäure gesättigt, dunkel, nimmt aber nach Austreiben der Kohlensäure ihre hellrothe Farbe wiederum an. Alle erwähnten Substanzen enthalten Kohlen, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Der Schwefelgehalt ist erst nach der Zerstörung der Substanz darin nachzuweisen. Kochen mit Salzsäure entwickelt weder Schwefelwasserstoff noch schweflige Säure. Auch ist der Stickstoff nicht als Ammoniak in diesen Verbin-

dungen enthalten. — Ich habe geglaubt, diese Notiz der kaiserlichen Akademie vorläufig mittheilen zu müssen, damit ich nicht später gezwungen bin, an mir selbst zum Plagiator zu werden, da sich Herr Zwenger mit dem Äsculin beschäftigt, wie aus dem Aprilhefte der Annalen von Liebig und Wöhler ersichtlich ist. Ich werde in der Abhandlung über das Äsculetin auf die Arbeit des Herrn Zwenger zurückkommen und dort die Differenzen besprechen, welche sich zwischen seinen Elementar-Analysen und denen finden, welche Herr Dr. Schwarz in meinem Laboratorium ausgeführt hat. Die Formel des Äsculetins von Zwenger scheint mir höchst unwahrscheinlich; das Äsculetin ist nach Zwenger eine siebenbasische Säure! Die direct bestimmten Mengen von Zucker und Äsculetin, die aus der Zersetzung des Äsculins resultiren, sind nicht mit der Formel des Äsculins von Zwenger in Einklang zu bringen. Der Kohlenstoff des, durch mehrere Tage bei 100° C. getrockenten Äsculins ist ganz derselbe, welchen Herr Zwenger für das geschmolzene Äsculin aufstellt. Langes Troknen bei 100° C. hat daher denselben Erfolg wie das Schmelzen. Es handelt sich also um keine Differenz im Kohlegehalt, sondern um eine Differenz im Wasserstoffgehalt. Der Wasserstoff des von Schwarz verbrannten Äsculins ist gleich dem von Zwenger in dem nicht geschmolzenen Äsculin gefundenen. Für das Äsculetin wurden beiderseits dieselben Zahlen gefunden, ebenso für dessen Bleiverbindung. Nach den Formeln von Zwenger wäre das Zerfallen des Äsculins in Zucker und Äsculetin nicht verbunden mit einer Aufnahme von Wasser, wie dies beinahe immer bei derlei Zersetzungen der Fall ist. Das Äsculetin löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser grösstentheils unverändert ausgefällt. Es scheint mir ganz unwahrscheinlich, dass ein Körper von solcher Beständigkeit eine so hohe Zusammensetzung, wie sie Zwenger durch die Formel $C_{64}\ H_{22}\ O_{28} + 5$ Aq. ausdrückt, besitzen soll.
